PCT

(30) Données relatives à la priorité:

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

WO 96/30487 (11) Numéro de publication internationale: (51) Classification internationale des brevets 6: (43) Date de publication internationale: 3 octobre 1996 (03.10.96) C11D 3/43, B01D 12/00, F26B 5/00, A1 C23G 5/028 PCT/EP96/01232

FR

(21) Numéro de la demande internationale: 19 mars 1996 (19.03.96)

(22) Date de dépôt international:

31 mars 1995 (31.03.95) 95/03931 (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOLVAY

(SOCIETE ANONYME) [BE/BE]; 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles (BE).

(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BARTHELEMY, Pierre [BE/BE]; 23A, rue du Fond du Village, B-1315 Pietrebais (BE). PAULUS, Mireille [BE/BE]; 7/3, avenue Stienon, B-1020 Bruxelles (BE). PUTTEMAN, Robert [BE/BE]; 17, Benoît de Donderstraat, B-9370 Lebbeke (BE).

(74) Mandataires: JACQUES, Philippe etc.; Solvay (Société Anonyme), Dépt. de la Propriété Industrielle, 310, rue de Ransbeek, B-1120 Bruxelles (BE).

(81) Etats désignés: AL, AU, BB, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IS, JP, KP, KR, LK, LR, LS, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont

(54) Title: HYDROFLUOROCARBON-CONTAINING COMPOSITIONS AND METHOD FOR REMOVING WATER FROM A SOLID SURFACE

(54) Titre: COMPOSITIONS COMPRENANT UN HYDROFLUOROCARBURE ET PROCEDE D'ELIMINATION D'EAU D'UNE SURFACE SOLIDE

(57) Abstract

Compositions containing a C₃₋₁₀ hydrofluorocarbon, a cosolvent and a surfactant including at least one imidazoline are useful for removing water from a solid surface.

(57) Abrégé

Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un co-solvant et un agent tensioactif comprenant au moins une imidazoline, utilisables pour éliminer de l'eau d'une surface solide.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

			D	MW	Malawi
AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MX	Mexique
AT	Autriche	GE	Géorgie	NE	Niger
AU	Australie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BB	Barbade	GR	Grèce	NO	Norvège
BE	Belgique	HU	Hongrie	NZ	Nouvelle-Zélande
BF	Burkina Faso	1E	Irlande	PL	Pologne
BG	Bulgarie	IT	Italie	PT	Portugal
BJ	Bénin	JР	Japon	RO	Roumanie
BR	Brtsil	KE	Kenya	RU	Fédération de Russie
BY	Béjans	KG	Kirghizistan	SD	Soudan
CA.	Canada	KP	République populaire démocratique	SE	Suède
CF	République centrafricaine		de Corte	SG	Singapour
CG	Congo	KR	République de Corée	SI	Slovénie
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SK	Slovaquie
a	Côte d'Ivoire	u	Liechtenstein	SN	Sénégal
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SZ	Swaziland
	Chine	LR	Libéria		Tchad
CN	- ·	LT	Lituanie	TD	
cs	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
CZ	République tchèque	LV	Lenonie	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
EE	Estonie	MG	Madagascar	UG	Ouganda
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
Fi	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France	MR	Mauritanie	VN	Viet Nam
GA	Gabon	1,,,,,	•		

- 1 -

Compositions comprenant un hydrofluorocarbure et procédé d'élimination d'eau d'une surface solide

La présente invention se rapporte à des compositions à base d'un hydrofluorocarbure et à un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide au moyen de ces compositions.

Dans les industries électrique, électronique, optique et mécanique notamment, en particulier au cours de la production de pièces de haute précision, il peut arriver que celles-ci entrent, intentionnellement ou non, en contact avec de l'eau ou de l'humidité. L'eau risque d'adhérer à la surface de ces pièces et de provoquer ensuite certains effets néfastes au cours d'étapes ultérieures de leur mise en oeuvre ou altérer leur qualité. Il est dès lors indispensable, pour de nombreuses pièces de précision, d'être complètement débarrassées de l'eau adhérant à leur surface. Cette opération d'élimination d'eau de la surface peut notamment être réalisée par déplacement de l'eau, au moyen d'un liquide organique dense, non miscible à l'eau et contenant éventuellement un agent tensioactif.

De nombreuses compositions à base d'hydrofluorocarbures pour l'élimination d'eau par déplacement de celle-ci ont déjà été proposées, notamment des compositions à base de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. En particulier, dans la demande de brevet JP-A-05/168805, on décrit des compositions constituées de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, d'un solvant soluble dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'un agent tensioactif, sélectionné parmi les sels dérivés d'acides monocarboxyliques aliphatiques gras et de monoamines aliphatiques grasses.

Lorsqu'on utilise ces compositions connues pour éliminer de l'eau d'une surface solide, de très petites gouttelettes d'eau sont néanmoins souvent retenues à la surface. De plus, de telles compositions forment parfois des émulsions avec l'eau, ce qui rend difficile la séparation ultérieure de la composition et de l'eau déplacée. Ces compositions s'épuisent parfois très vite, de sorte qu'après quelques cycles d'utilisation pour l'élimination de l'eau de la surface de pièces, elles perdent toute leur efficacité.

Des compositions qui évitent cet inconvénient comprennent du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et une imidazoline (demande de brevet français

25

5

10

15

20

30

5

10

15

20

25

30

35

94.06237). Le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane présente toutefois un potentiel de destruction de l'ozone (ODP) non nul.

Il est cependant exclu de substituer le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane tel quel au 1,1-dichloro-1-fluoroéthane, car les imidazolines sont généralement insolubles dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

On a maintenant trouvé un moyen de solubiliser les imidazolines dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et, de manière plus générale, dans les hydrofluorocarbures, lesquels présentent un potentiel de destruction de l'ozone nul, permettant ainsi d'obtenir des compositions présentant une bonne aptitude à l'élimination d'eau de surfaces solides, sans présenter les inconvénients sus-mentionnés des compositions connues.

L'invention concerne dès lors des compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un co-solvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.

Par hydrofluorocarbure en C3-C10, on entend désigner les hydrocarbures saturés, aliphatiques ou alicycliques, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. En particulier, des hydrofluorocarbures utilisables dans les compositions selon l'invention sont les hydrofluoroalcanes de formule générale $C_aH_bF_c$, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1). Les hydrofluoroalcanes tels que définis ci-dessus, contenant de 4 à 6 atomes de carbone sont préférés. A titre d'exemple, l'hydrofluoroalcane des compositions selon l'invention peut être sélectionné parmi les composés de formule brute $C_4H_5F_5$, $C_4H_4F_6$ et $C_5H_2F_{10}$, comme le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutane (HFC-356mcf) et le 1,1,1,2,2,3,4,6,6,6-décafluoropentane (HFC-4310mee). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane convient très bien. Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des mélanges d'hydrofluorocarbures.

Par co-solvant, on entend désigner un composé organique, ou un mélange de plusieurs composés organiques, miscible avec l'hydro-fluorocarbure dans des proportions pondérales de 1:100 à 1:1 et dans lequel l'imidazoline présente une solubilité d'au moins environ 0,002 % en poids.

Des co-solvants utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent les alcanes en C5-C10, les cycloalcanes en C5-C10, les alcools en C1-C10 (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol

5

10

15

20

25

et le décanol), les cétones en C3-C8 (par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone et la diéthylcétone), les esters en C2-C8 (par exemple, le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle, l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle), les éthers en C2-C8 (par exemple le diéthyléther, le méthyléthyléther, le tétrahydrofurane et le 1,4-dioxane), les hydrocarbures chlorés en C1-C3 (par exemple le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthylène-trans et le 1,2-dichloroéthylène-cis) et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4 (par exemple le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane).

Par imidazoline, on entend désigner tout composé organique comprenant une structure

- C

N - C -

Selon une forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, l'imidazoline répond à la formule

R-C

 $N-CH_2$

 $(CH_2)_n$

Y

dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcènyle contenant au moins 2 atomes de carbone, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à 1. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle ou alcènyle R ne dépasse pas en général 25, de préférence 20. Les imidazolines dans lesquelles R est une chaîne alkyle ou alcènyle comprenant au moins 6, de préférence au moins 10, atomes de carbone sont particulièrement préférées. Tout particulièrement préférées sont les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre entier n ne dépasse pas en général 20, de préférence 12. Les imidazolines dans lesquelles n est égal à 2 sont particulièrement préférées. Les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone et n est égal à 2 sont particulièrement avantageuses, particulièrement celles dans lesquelles R comprend 17 atomes de carbone, n est

- 4 -

égal à 2 et Y est un groupement amino.

5

10

15

20

25

30

35

L'imidazoline utilisée dans les compositions selon l'invention, peut être sous la forme de base libre ou sous la forme de sel mono- ou dicarboxylate. Dans le cas où l'imidazoline est sous la forme de sel mono- ou dicarboxylate, la partie carboxylate est de préférence dérivée d'un acide gras, saturé ou insaturé, contenant de 4 à 22 atomes de carbone. De bons résultats ont été obtenus avec les oléates et les laurates. Selon une forme de réalisation avantageuse des compositions selon l'invention, l'imidazoline est sous la forme de base libre ou sous la forme de sel monocarboxylate.

Des imidazolines utilisables dans cette forme de réalisation des compositions selon l'invention, sont bien connues, et peuvent notamment être synthétisées par réaction, à haute température, d'acides gras, saturés ou insaturés, répondant à la formule RCOOH, avec des éthylènediamines substituées de formule NH₂-CH₂-CH₂-NH-(CH₂)_n-Y. On les trouve également dans le commerce, notamment sous les noms de SERVAMIN KOO 360 et SERVAMIN KOO 330 (vendus par la firme SERVO), de IMIDAZOLINE 18NH, IMIDAZOLINE 18OH, IMIDAZOLINE 12NH et IMIDAZOLINE 12OH (vendus par la firme LAKELAND) et de MIRAMINE HDO (vendu par la firme RHONE-POULENC).

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en hydrofluorocarbure est avantageusement au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 60 %, du poids total de la composition. La teneur en hydrofluorocarbure n'excède pas généralement 97,5 %, de préférence 95 % et de manière particulièrement préférée 90 % du poids total de la composition.

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en co-solvant est avantageusement au moins égale à 2 %, de préférence au moins égale à 4 %, et de manière particulièrement préférée au moins égale à 10 %, du poids total de la composition. La teneur en co-solvant n'excède pas généralement 49 %, de préférence 39 % et de manière particulièrement préférée 35 %, du poids total de la composition.

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en imidazoline est avantageusement au moins égale à 0,001 %, de préférence au moins égale à 0,01 %, du poids total de la composition. La teneur en imidazoline n'excède pas généralement 5 %, de préférence 1 %, du poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir, en plus de l'hydrofluorocarbure, du co-solvant et de l'agent tensioactif, des additifs permettant d'améliorer les performances des compositions lors de leur utilisation, tels que des stabilisants, des désémulsionnants et/ou des anti-mousses.

Dans les compositions de l'invention, l'agent tensioactif peut contenir, en plus de l'imidazoline, un ou plusieurs autres agents tensioactifs.

5

10

15

20

25

30

35

Les compositions renfermant un azéotrope entre l'hydrofluorocarbure et le co-solvant sont préférées. A titre d'exemples de telles compositions, on peut citer les compositions renfermant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane avec du méthanol, de l'éthanol, du dichlorométhane et/ou du 1,2-dichloro-éthylène-trans.

Les compositions constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloroéthylène-trans et d'au moins une imidazoline sont particulièrement préférées.

Les compositions selon l'invention sont des compositions liquides qui sont particulièrement bien adaptées pour déplacer de l'eau de surfaces solides. Elles satisfont en effet aux critères les plus sévères applicables aux compositions utilisées pour éliminer de l'eau de surfaces solides, par déplacement de celle-ci. Ainsi, elles sont particulièrement efficaces pour déplacer plus de 70 %, généralement au moins 95 %, voire la totalité de l'eau présente sur une surface solide. Le déplacement de l'eau est très rapide. Dans cette application, les compositions selon l'invention présentent l'avantage qu'elles ne forment pas d'émulsion avec l'eau, mais favorisent au contraire la formation de deux phases superposées, dont l'une (la phase inférieure) est constituée essentiellement par la composition selon l'invention dans laquelle un peu d'eau peut éventuellement être dissoute et dont l'autre (la phase supérieure) est constituée essentiellement par l'eau déplacée. Cela permet une séparation ultérieure simple entre l'eau déplacée et la composition. Les compositions selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire qu'elles se prêtent à un grand nombre d'utilisations successives, sans que leur constitution subisse une modification sensible. Le co-solvant et l'agent tensioactif ne sont en effet pas extraits significativement des compositions par l'eau qui est déplacée et séparée ultérieurement de cellesci.

Les compositions selon l'invention conviennent pour le séchage d'une grande variété de matériaux différents. Elles conviennent notamment pour

le séchage de pièces ou de matériaux en métal, en verre, en céramique, en pierres précieuses ou en plastique.

L'invention concerne dès lors également un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, qui se caractérise en ce qu'on traite la surface avec une composition selon l'invention.

Pour traiter la surface solide avec la composition selon l'invention, on peut par exemple la soumettre à une pulvérisation, à une aspersion, à un badigeonnage par la composition ou à une immersion dans un bain de la composition. Selon une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention, on traite la surface solide par immersion dans un bain de la composition. Dans ce cas, le bain est, d'une manière particulièrement préférée, à l'ébullition.

Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés à titre d'illustration. Exemple 1

Une composition selon l'invention a été préparée en mélangeant 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylène-trans, proportions dans lesquelles ces composés forme un azéotrope, puis en rajoutant 0,2 part en poids d'imidazoline SERVAMIN KOO 330. On a observé que l'imidazoline se dissout quasi totalement dans le mélange azéotropique de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1,2-dichloroéthylène-trans.

Exemple 2 (comparaison)

5

10

15

20

25

On a mélangé 100 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 0,2 part en poids d'imidazoline SERVAMIN KOO 330. Aucune dissolution de l'imidazoline dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane n'a été observée.

La comparaison des exemples 1 et 2 démontre que l'imidazoline est solubilisée dans les compositions selon l'invention comprenant du 1,2-dichloroéthylène-trans en tant que co-solvant, alors qu'elle est insoluble dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane seul.

REVENDICATIONS

- 1 Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un cosolvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.
- 2 Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles l'hydrofluorocarbure est un hydrofluoroalcane de formule générale C_aH_bF_c, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1).
 - 3 Compositions selon la revendication 2, dans lesquelles l'hydrofluoroalcane contient de 4 à 6 atomes de carbone.

10

15

20

25

- 4 Compositions selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquelles le co-solvant est sélectionné parmi les alcanes en C5-C10, les cycloalcanes en C5-C10, les alcools en C1-C10, les cétones en C3-C8, les esters en C2-C8, les éthers en C2-C8, les hydrocarbures chlorés en C1-C3 et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4.
- 5 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles l'imidazoline répond à la formule

$$N - CH_2$$
 $R - C$
 $N - CH_2$
 $(CH_2)_n$
 Y

dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcènyle, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à 1.

- 6 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 50 à 97,5 % d'hydrofluorocarbure, de 2 à 49 % de co-solvant et de 0,001 à 5 % d'imidazoline.
- 7 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 60 à 95 %

5

d'hydrofluorocarbure, de 4 à 39 % de co-solvant et de 0,01 à 1 % d'imidazoline.

- 8 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloro-éthylène-trans et d'au moins une imidazoline.
 - 9 Compositions selon la revendication 8, contenant 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylènetrans et 0,2 part en poids d'imidazoline.
- 10 Procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, caractérisé en ce qu'on traite la surface avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter mal Application No PCI/EP 96/01232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
1PC 6 C11D3/43 B01D12/00 F26B5/00 C23G5/028 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C11D B01D F26B C23G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category 1-5,10 FR,A,2 217 045 (DU PONT) 6 September 1974 see page 8, line 1 - page 11, line 38; claims 1-6,14; table 2 1-4,6,10 A DATABASE WPI Section Ch, Week 9331 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-247650 XP002009620 & JP,A,05 168 805 (ASAHI GLASS CO LTD) , 2 July 1993 cited in the application see abstract -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the set "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or in the art. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 0 6. 08. 96 30 July 1996 Authorized officer Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rigwijk Tel. (~31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Grittern, A Fax (- 31-70) 340-3016

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter was Application No PCI/EP 96/01232

		PCI/EP 96/01232
	C NEIDEBED TO BE RELEVANT	
	con) DOCUMENTS C NSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
alegory "	CIRRON OF GOLDMAN, AND THE CIRRON OF GOLDMAN, AN	1.4.6.10
	DATABASE WPI Section Ch, Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 94-365095 XP002009621 & SU,A,1 825 367 (SINTEZPAV SCI PRDN ASSOC), 30 June 1993 see abstract	1,4,6,10
A	US,A,4 763 423 (KEMP JR PRESTON B) 16 August 1988 see claims	1,3,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9139 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 91-283994 XP002009622 & JP,A,03 186 305 (TOA GOSEI CHEM IND LTD) , 14 August 1991 see abstract	1,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter onal Application No PCI/EP 96/01232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
FR-A-2217045	06-09-74	US-A- AU-B- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- GB-A- JP-A- NL-A-	3903012 463581 6537074 810949 1017218 602154 2407022 1451838 49115984 7402053	02-09-75 14-07-75 31-07-75 29-05-74 13-09-77 31-07-78 03-10-74 06-10-76 06-11-74 16-08-74	
US-A-4763423	16-08-88	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCI/EP 96/01232

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE C1B 6 C11D3/43 B01D12/00 C23G5/028 F26B5/00 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C1B 6 C11D B01D F26B C23G Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relévent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS no, des revendscations visées Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages perunents Catégorie ' 1-5,10FR,A,2 217 045 (DU PONT) 6 Septembre 1974 Α voir page 8, ligne 1 - page 11, ligne 38; revendications 1-6,14; tableau 2 1-4,6,10 DATABASE WPI A Section Ch, Week 9331 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-247650 XP002009620 & JP,A,05 168 805 (ASAHI GLASS CO LTD) , 2 Juillet 1993 cité dans la demande voir abrégé -/--Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents "T" document ulterieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique perunent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention * Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "X" document paraculièrement peranent l'invention revendiquée ne peut être considèrée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considèré isolèment. "E" document anteneur, mais publié à la date de dépôt international ou apres cette date "L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquee) "Y" document paraculièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considèrée comme impliquant une activité inventue respective le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens pour une personne du mêtier "P" document publié avant la date de dépôt international, mais posteneurement à la date de priorité revendiquée '&' document que fait partie de la même famille de brevets Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevee 0 6, 08, 96 30 Juillet 1996 Fonctionnaire autorisé Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Europeen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Grittern, A Fax: (-31-70) 340-3016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr ': Internationale No PCI/EP 96/01232

	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Identification des documents cités, avec, le cas echéant, l'indication des passages pertinents	no, des revendications visées
ate gone *	identification des documents cités, avec, it and its automobility des documents cités, avec,	
1	DATABASE WPI Section Ch, Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 94-365095 XP002009621 & SU,A,1 825 367 (SINTEZPAV SCI PRDN ASSOC) , 30 Juin 1993 voir abrégé	1,4,6,10
A	US,A,4 763 423 (KEMP JR PRESTON B) 16 Août	1,5,10
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9139 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 91-283994 XP002009622 & JP,A,03 186 305 (TOA GOSEI CHEM IND LTD) , 14 Août 1991 voir abrégé	1,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs au ... imbres de familles de brevets

Derr ': Internationale No PCI/EP 96/01232

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
FR-A-2217045	06-09-74	US-A- AU-B- BE-A- CA-A- CH-A- DE-A- GB-A- JP-A- NL-A-	3903012 463581 6537074 810949 1017218 602154 2407022 1451838 49115984 7402053	02-09-75 14-07-75 31-07-75 29-05-74 13-09-77 31-07-78 03-10-74 06-10-76 06-11-74 16-08-74
US-A-4763423	16-08-88	AUCUN		